

Corr. to US 3873414

① 日本国特許庁

公開特許公報



(2000円)

特 許

第 号
(特許法第38条ただし書)
の規定による特許出願
昭和46年10月25日

特許庁長官殿

1. 発明の名称 パルプ黒液酸化処理方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要

3. 発明者

住 所 兵庫県神戸市垂水区塩屋町字高尾 209-3

氏 名 ジヤック・ロシエ

外 5 名

4. 特許出願人

住 所 東京都港区芝罘平町 3-8 番地

(日本瓦斯協会ビル内)

名 称 帝國炭素株式会社

代表者 コンスタンタン・エコノム

5. 代理人

住 所 〒105 東京都港区西新橋 1 丁目 2 番 9 号

三井物産館内 電話 (591) 0261 番

(2400) 氏 名

金 丸 義 男 外 5 名

① 特開昭 48-61704

④ 公開日 昭48.(1973) 8.29

② 特願昭 46-83997

② 出願日 昭46.(1971) 10.25

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6686 47

39 A449



明 細 書

1. 発明の名称 パルプ黒液酸化処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) クラフト・パルプ製造工程で排出される黒液中の有価成分回収のための酸化処理方法において、蒸発濃縮前の稀黒液の段階で稀黒液に含まれる硫化ソーダをチオ硫酸ソーダに酸化するために必要な酸素量の0.5〜1倍量の酸素を吹込んで酸素酸化を行ない、さらに蒸発濃縮後の濃黒液の段階で濃黒液中に残存する未酸化硫化ソーダをチオ硫酸ソーダに酸化するために必要な酸素量以上の酸素を吹込む黒液酸化処理方法。

(2) クラフト・パルプ製造工程で排出される黒液中の有価成分回収のための酸化処理方法において、蒸発濃縮前の稀黒液の段階で空気酸化を行なつて後に蒸発濃縮した濃黒液中に、濃黒液中に残存する未酸化硫化ソーダをチオ硫酸ソーダに酸化するために必要な酸素量以上の酸素を吹込む黒液酸化処理方法。

3. 発明の詳細な説明

クラフト・パルプの製造工程において、主として蒸解釜から排出される稀黒液は、蒸解のために使用された種々の薬品類を含んでいるので、一般にはそれら薬品類を再使用するため黒液回収プラントを設けている。

第1図はこの黒液回収プラントを略図的に示したものである。蒸解釜1から出たパルプと黒液の混合液はブロータンク2に送られ、ここで分離されてパルプは管路3から、黒液は管路4から排出される。管路4からタンク5へ送られた黒液は酸化塔6において管路7から送入される空気と接触し、黒液内の薬品類が酸化される。ついで黒液は多重効用蒸発装置8において蒸発濃縮され、濃黒液となり(濃縮前を稀黒液という)、タンク9に送られる。この濃黒液は回収炉11へ供給される前に、回収炉11を出る煙道ガスと接触する直接接触式蒸発器10において一層濃縮され、最後に回収炉11で加熱されて、薬品類は固形物として取出される。

稀黒液は大体つぎのようなものであり、

固 形 分	15 ~ 16 %
温 度	80 ~ 88 °C
pH	12 ~ 13
Na ₂ S 含量	7 ~ 10 g / L

含有硫化ソーダは前記回収工程において硫化水素、メチルメルカプタンのような悪臭を発する化合物に変わりやすい。これは大気汚染、臭気発散といった公害の原因となり、また経済的にはイオウ回収率の低下を招くことになる。したがって前記回収工程において、硫化ソーダをできるだけ高収率で安定なチオ硫酸ソーダにまで酸化して、悪臭を発する化合物への変化を防ぐ必要がある。しかしながら従来の酸化塔による空気酸化では、硫化ソーダの酸化率はせいぜい85%までで、一般には60%程度の低いものであり、硫化水素等の発生は避けられず悪臭をまき散らす原因となっていた。

また空気酸化の場合、酸化率を高めるには多量の空気を黒液と接触させねばならず（ある実施例

出された稀黒液はパルプと分離された後、管路21から一旦タンク22へ送られ、ついでポンプ23で管路24へ送り出される。管路24は2本の管路25、26に分岐し、流路の切換および流量調整は弁27、28および29によつてされる。管路26を流れる稀黒液は弁28を通過後、流量計30を通過つて酸化反応器81へ送られ、こゝで後述する酸素管路からの酸素を吹込まれる。この酸化反応器81は後述するように液体と気体との混合効率を高める特殊な構造のものであるが、一層その混合攪拌効果をあげるために、その後の管路に混合装置82を設けることもできる。酸化反応器81、混合装置82で十分酸素と混合された稀黒液は、その後の管路88内において含有硫化ソーダが高収率でチオ硫酸ソーダに酸化される。管路25と合流した管路88はさらにつぎの工程である多重効用蒸発装置（図示せず）へ稀黒液を送給し、そこで稀黒液は蒸発濃縮されて濃黒液となる。一方、酸素の管路はつぎのようである。液体酸素供給貯槽84から取出された液体酸素は蒸

特開 昭48-61704 (2)
では200倍量の空気を使用)、酸化塔、空気吹込み用ブロー等に大きな設備が必要となる。

本発明は黒液中の硫化ソーダを酸化するのに、空気の代りに酸素または酸素富化空気のような酸素富化ガスを使用して酸化率を高め、悪臭化合物の発生を極力抑制するとともにイオウの回収率も向上させるものであり、公害防止の見地からも著効がある。さらに酸化塔やブローのような大きな設備も設けなくてもよいという利点もある。

本発明の方法は、黒液の酸化を蒸発濃縮前の稀黒液におけるのと蒸発濃縮後の濃黒液におけるのとの2段階に分け、稀黒液の段階では稀黒液中の硫化ソーダをチオ硫酸ソーダに酸化するのに必要な酸素量の0.5~1倍量の酸素を吹込み、濃黒液の段階では濃黒液中に残存する未酸化硫化ソーダをチオ硫酸ソーダに酸化するのに必要な酸素量以上の酸素を吹込むことを特徴とする方法である。

つぎに本発明の方法を図面について説明する。第2図は稀黒液酸化工程の1実施例を示すフローダイヤグラムである。蒸解釜（図示せず）から排

発器85で気化された後、圧力調整器86、流量計87を通過つて管路88、弁89から酸化反応器81へ吹込まれる。40、41、42はサンプル取出弁である。

ここで用いられる酸化反応器81は第2図（本出願人がさきに特願昭46-16846号として出願中）のような原理を応用したものである。すなわち稀黒液の流れる管路26が大きく（たとえば直角に）方向を変える箇所に酸素の流れる管路88を挿入し、その先端にたとえば多孔性物質製の円筒のような気体拡散部48を備えている。稀黒液は大きく流れの方向を変えるのでそこに乱流を生じ、その乱流を生じた箇所にきわめて微細な気泡として酸素が吹込まれるので、稀黒液と酸素との混合は非常に効率よく行なわれるのである。また混合装置88としては、たとえば、周縁部に多数の切込みを加えたらせん形板部片を管路に挿入したもの（本出願人が特願昭46-43494号として出願した発明）などを使用することができる。

以上は稀黒液の酸化を例として説明したが、本

本発明の後段で行なわれる機黒液の酸化も全く同様に行なうことができる。

本発明者らは第2図に示すような方法により、機黒液を管路86に流して純酸素による酸化実験を行ない、サンプル取出弁40、41、42からサンプルを取出してTAPPI T425-78-64の方法により酸化ソーダ含有量を分析した。サンプル取出弁40は酸化反応器81より前にあるので酸化前の酸化ソーダ含量を知るためのものであり、弁41は酸化反応器から約15m、弁42はさらに弁41から100m下流のに設けられている。これらにより管路88内での酸化反応の進行がわかる。

つぎに実験結果の一部を表にして示す。

実験番号	機黒液 流量 (m ³ /hr)	Na ₂ S 量(A) [*] (kg/hr)	酸素ガス 流量(B) (m ³ /hr)	Aに対する酸 必要量(C) (m ³ /hr)	B/C	機黒液中のNa ₂ S含量 ^m (g/L)				
						弁20	弁21	弁22	酸化率 (%)	酸素利用効率 (%)
混合 装置 使用 せず	1	37	170	130	68	2.3	4.3	3.4	0.09	44
	3	73	410	233	143	1.4	3.3	3.3	0.98	38
	4	47	280	233	133	1.7	3.6	4.3	0.23	37
	11	40	230	180	88	2.0	5.3	-	0.34	43
	13	73	490	230	199	1.3	4.3	-	0.90	48
	15	43	384	130	133	0.97	3.37	-	1.77	32
	17	43	348	110	147	0.78	3.18	-	3.16	33
18	70	337	230	223	1.11	7.99	-	1.13	84	77
20	70	400	190	241	0.79	3.37	-	0.83	91	100
混合 装置 使用	21	70	373	213	230	0.94	3.18	4.08	1.87	33
	23	80	433	373	242	1.43	3.18	3.94	1.40	38
	24	44	413	180	246	0.73	9.29	2.60	3.42	100
	27	44	402	280	184	1.97	3.9	1.7	<0.1	36
	29	38	486	300	198	1.3	3.28	4.04	<0.1	43
33	41	304	200	202	1.0	3.26	4.83	1.33	84	83

* Na₂Oとして計算

酸素吹込み時間：30～60分 リアクション・タイム（酸化反応器から弁42まで）2～4分

この表から見ると、酸化率を高めるには酸素を理論必要量よりも多量に流せばよいことがわかる。しかしながら一方において、酸素を多量に流した場合に酸素利用効率が低下することも明らかである。また酸化反応器の後に混合装置を使用する方が酸素利用効率が高くなることも使用、未使用の実験結果を比較すれば顕著に表われている。これらをグラフで示せば第4〜6図の通りである。したがって、酸素の使用量をできるだけ少なくして、しかも硫化ソーダを完全に酸化せしめるには、黒液の酸化を2段階に分けて、まず稀黒液の段階では酸素利用効率に重点を置いて酸素消費量の少ない酸化率を犠牲にした酸化を行ない、一旦硫化ソーダ含量の減少した黒液を蒸発濃縮によつて再び濃度を高め、この濃黒液の段階では酸素利用効率よりも完全な酸化(酸化率100%)を目標にして残存する未酸化硫化ソーダの酸化を行なうべきであることを見出した。

すなわち稀黒液の段階では、稀黒液中に含まれる硫化ソーダをチオ硫酸ソーダに酸化するために必要

な酸素量の0.5〜1倍量の酸素を吹込んで酸素酸化を行ない、さらに蒸発濃縮後の濃黒液の段階で濃黒液中に残留する未酸化硫化ソーダをチオ硫酸ソーダに酸化するために必要な酸素量以上の酸素を吹込むことによつて目的を達せられる。

本発明者らはさらに稀黒液において上記のような第1段の酸素酸化を行なつてから蒸発濃縮した濃黒液に対して、稀黒液におけると同様の純酸素酸化を試みて予期通りの好結果を得ることができた。

これらの実験結果から、従来の空気酸化に酸素酸化を組み合わせたことの可能性が検討された。すなわち、稀黒液の段階では酸素酸化によつても80%程度の硫化ソーダ酸化率に留め、比較的少量の酸素で利用効率の高い酸化作用を行なっているのであるから、設備の大型化さえ厭わなければこれを従来と同様の空気酸化に置き換えることもできる。本明細書の初めに記したように、空気酸化の場合でも好適な条件、装置を選べば硫化ソーダの酸化率80%前後に到達することは可能であ

るから、まず空気酸化によつて第1段の酸化を行なつた後、蒸発濃縮を行なつた濃黒液に対して、前記と同様にして濃黒液中に含まれる硫化ソーダをチオ硫酸ソーダに変えるに必要な酸素量以上の酸素を吹込むことによつて濃黒液中の硫化ソーダを完全にチオ硫酸ソーダに酸化することがわかつた。この方法によれば、さらに酸素使用量を少なくして、経済的に有利な酸化を行なうことができる。

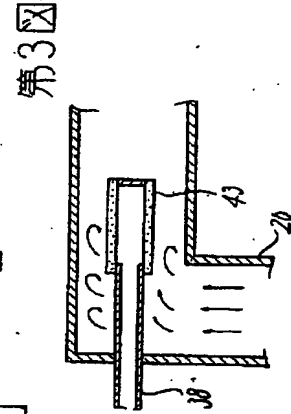
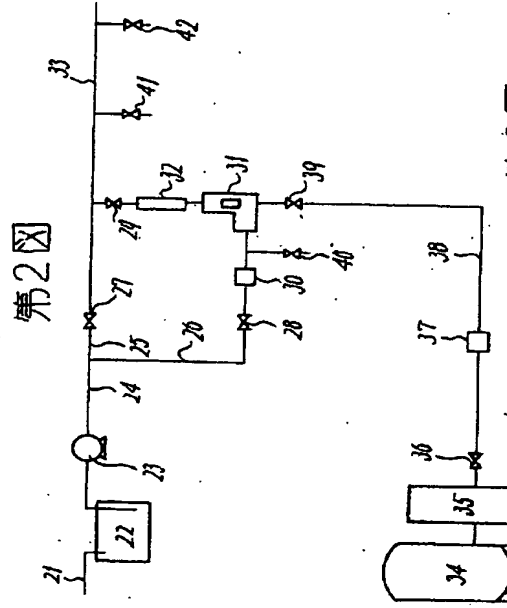
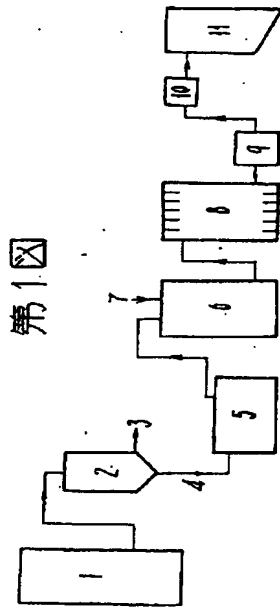
前述の実施例では酸化用酸素として高純度の液体酸素を使用しているが、前にも記したように高純度酸素ばかりでなく、酸素富化空気のような酸素富化ガスを使用することもできる。

以上記したように、本発明の方法は従来の空気酸化では達成できなかった黒液中の硫化ソーダの完全酸化、回収を可能にしたもので、イオウ回収率の向上という経済的効果ばかりでなく、大気汚染、悪臭公害の除去という社会的問題も解決できる有用なものである。

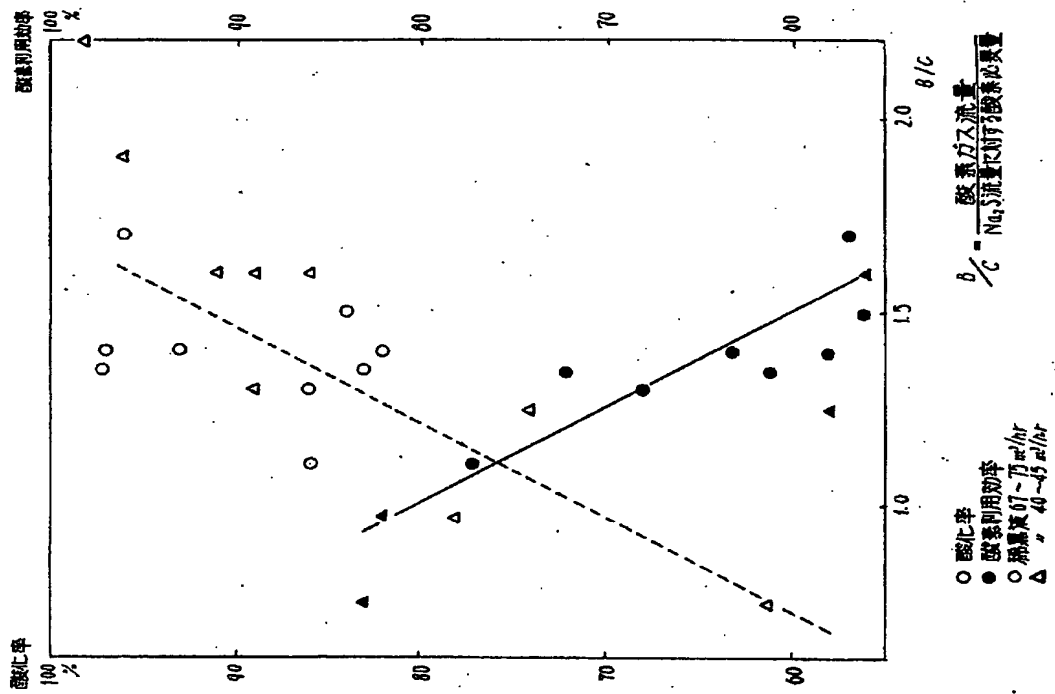
4 図面の簡単な説明

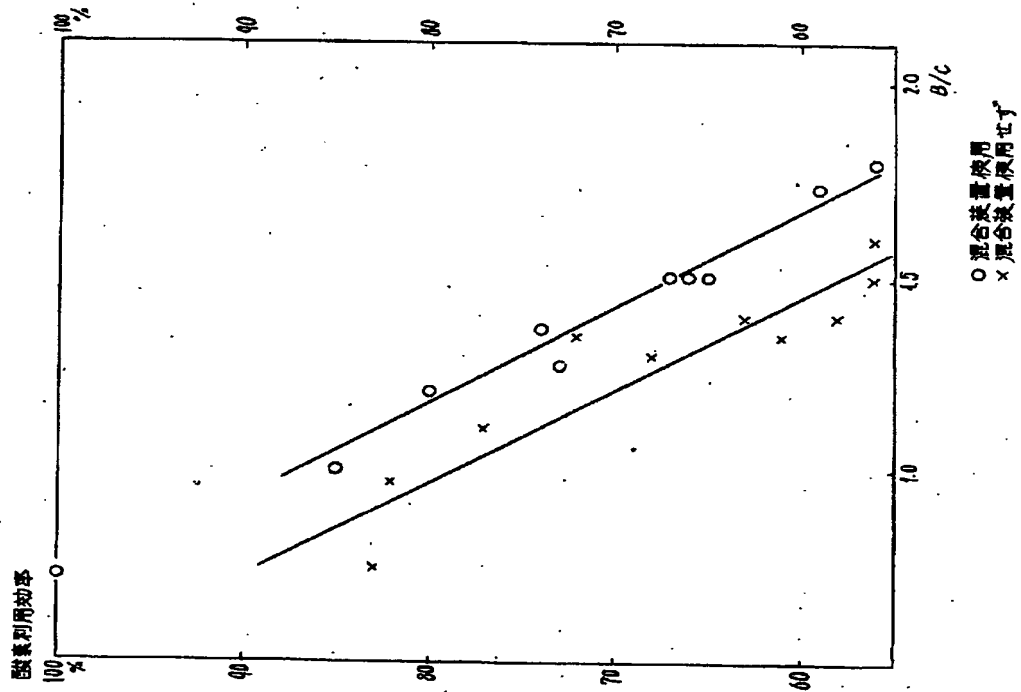
第1図は公知の稀黒液空気酸化工程のフロー・ダイアグラム、第2図は本発明の方法による稀黒液酸化工程のフロー・ダイアグラム、第3図は本発明の方法で用いられる酸化反応器の1実施例の原理図、第4〜6図は本発明の方法による稀黒液酸化実験の結果を示すグラフで第4図は酸素流量と硫化ソーダ酸化率および酸素利用効率の関係を混合装置を使用しない場合について示したもの、第5図は同じく混合装置を使用した場合について示したもの、第6図は酸素流量と酸素利用効率との関係のみを混合装置を使用した場合と使用しなかつた場合について比較して示したものである。

図中21、24、25、26、88は稀黒液管路、81は酸化反応器、82は混合装置、88は酸素管路、40、41、42はサンプル取出し弁を夫々示す。

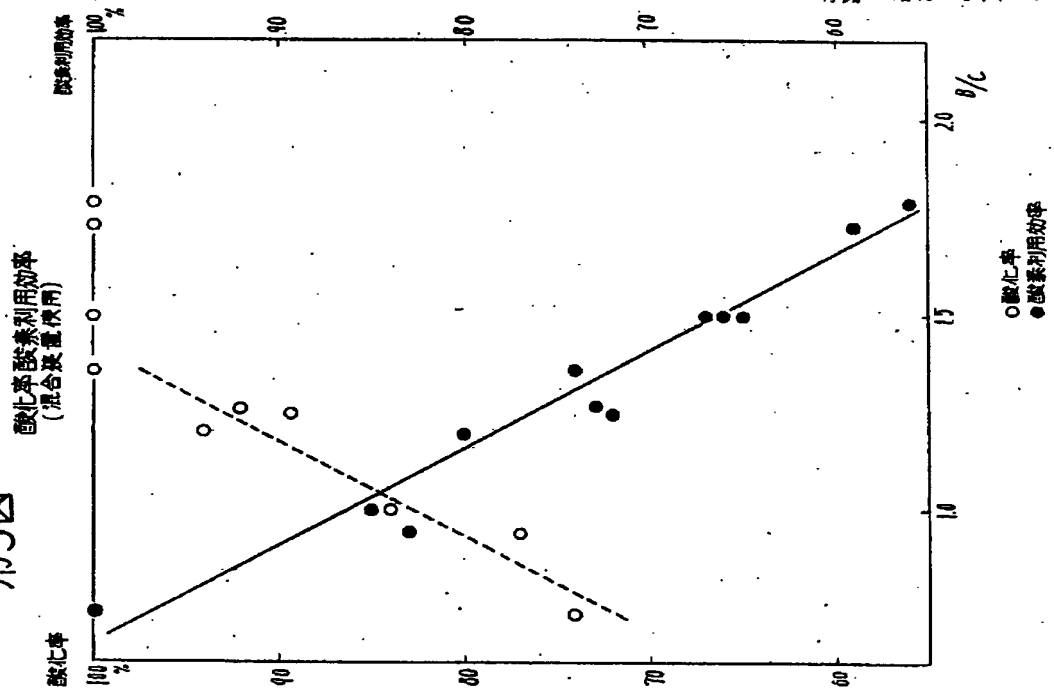


第4図 酸化率 酸素利用率
(混合装置使用せず)





第五圖



●5. 添附書類の目録

- | | | |
|-----------|-----|------|
| (1) 明 細 書 | 1 通 | |
| (2) 図 面 | 1 通 | |
| (3) 委 任 状 | 1 通 | 追て補充 |

●6. 前記以外の発明者、代理人

(1) 発 明 者

住 所 兵庫県神戸市東灘区東灘本町高丸7.62-293
 氏 名 楠 田 正 通
 住 所 兵庫県神戸市兵庫区北五雲7丁目1番地17-805
 氏 名 楠 田 正 通
 住 所 兵庫県神戸市兵庫区南五雲1丁目1番地1-805
 氏 名 英 和 男

(2) 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋1丁目2番9号
 三井物産館内

氏 名 本 間 良 之

同 所 棚 内 忠 夫

同 所 八 木 田 茂

同 所 浜 野 孝 雄

同 所 森 田 哲 二

昭 53 4.24 発行

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和46年特許願第 83997 号(特開昭
48-61704 号 昭和48年8月29日
発行公開特許公報 48-618 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

手続補正書(自発)

昭和 52 年 12 月 20 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 46 年 特 許 願 第 83997 号

2. 発明の名称

パルプ黒液酸化処理方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 東京都港区芝罘平町 58 番地
(日本瓦斯協会ビル内)

名 称 帝國酸素株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋1丁目1番15号、物産ビル別館

(6145) 氏 名 朝 内 忠 夫

庁内整理番号

6686 47

日本分類

3A A449

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明及び図面の簡単な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第 6 頁第 18 行、第 19 行の ()
内の記載を次のとおり補正する。

「 本出願人の出願に係る実公報 52-37888
号公報所載 」

- (2) 同第 9 頁第 6 行の「未使用」なる記載を
「不使用」と補正する。

- (3) 同第 10 頁第 10 行の次に行を変えて下記
を挿入する。

「 濃黒液酸化は、黒液 10 と入りの小型の
縦型管状反応器によつて実験を行なつた。
反応器内にはその底部近くまで導管が挿入
され、その下端には多孔性物質製の酸素拡
散器が取付けられており、導管から供給さ
れた酸素ガスは泡状となつて濃黒液中に吹
込まれ、残存酸化ソーダの酸化を行う。

実験は、下表に示すように、酸素の量を

変えて、繰返し行われた。その結果は、酸
化ソーダの酸化に必要な理論量の 1.1 ~
1.5 倍の酸素を供給することによつて、酸
化率を 60 ~ 85 % に高めることを示して
いる。

昭 53 4.24 発行

実験番号	酸化前の Na ₂ S 量		酸 素 量 (g)	比 *	酸化後の Na ₂ S 量 (g)	酸 化 率 (%)
	(g/L)	全重量 (g)				
1	2.3	23	12.1	0.8	16	30
2	2.2	22	14.4	1.0	11	50
3	2.2	22	18.2	1.3	5	78
4	1.9	19	13.7	1.1	8	58
5	1.9	19	15.0	1.2	6	68
6	2.3	23	16.5	1.1	10	56
7	1.9	19	16.3	1.3	3	84
8	1.6	16	9.4	0.9	7	55
9	4.0	40	39.2	1.5	4	90
10	11.0	110	9.4	1.3	18	83

注： 実験条件は次のとおりである：

温度 95°C； 酸素吹き込み時間 5 分間、

リテンション・タイム 5 分間

* Na₂S の酸化に必要な理論量との比

実験は研究室規模で行われ、最高 85% の酸化率を得ることができたが、稀黒液の場合と同様に工業的規模で連続操作を行うのであれば酸素と濃黒液とが十分接触するように管路中に混合装置を設けることにより、さらに高い酸化率を得ることができる。

第 7 図において、稀黒液は管路 2' を通つて第 1 酸化反応器 3' へ送られる。酸素、空気または酸素富化空気は酸化反応器 3' に供給される。その量は、稀黒液中に存在する硫化ソーダの全量を酸化するために必要な理論量の 0.5 ~ 1 倍である。第 1 図の設備で採用されたような公知の反応条件（たとえば 50 ~ 150°C、2 ~ 20 kg/cm²、接触時間 2 ~ 15 分）で部分酸化が行われる。

部分酸化された稀黒液は、多量効用蒸気装置のような汎用の濃縮装置 8' に供給され、そこで硫化ソーダ約 1.5 ~ 1.59/L の濃度になるように濃縮される。得られた濃黒液は部分酸化されており、これは第 2 酸化

反応器 3' へ送られるか第 1 酸化反応器 3' へ送送され、そこで空気、酸素または酸素富化空気が酸化を完全に行うに必要な理論量より過剰な量、好ましくは、必要な理論酸素量の 1.1 ~ 1.5 倍供給される。反応は一般の条件下（たとえば 50 ~ 150°C、2 ~ 20 kg/cm²、接触時間 2 ~ 15 分）で行われる。」

(4) 同第 1 頁第 13 行の「示したものである。」なる記載を次のとおり補正する。

「示し、第 7 図は稀黒液と濃黒液との酸化工程の一例を示すフロー・ダイヤグラムである。」

昭 53 4.24

手続補正書(自発)

第7図

昭和 52 年 12 月 20 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 46 年 特 許 願 第 83997 号

2. 発明の名称

パルプ黒液酸化処理方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 東京都港区芝罘平町 38 番地
(日本瓦斯協会ビル内)

名 称 帝国酸素株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 15 号、物産ビル別館

(6145) 氏 名 朝 内 忠 夫

5. 補正の対象 追 加 図 面

6. 補正の内容 別 紙 の 通 り

